

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

2

(11)Publication number : 2002-327107

(43)Date of publication of application : 15.11.2002

---

(51)Int.Cl.

C08L 67/04

C08J 5/18

C08K 3/00

C08K 5/10

C08L 67/02

---

(21)Application number : 2001-134764

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 02.05.2001

(72)Inventor : NISHIMURA HIROSHI  
MIYAKE MUNEHIRO

---

(54) POLYLACTIC ACID-BASED FILM AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polylactic acid-based film which has biodegradability, excellent flexibility and impact resistance, controls bleedout of a plasticizer and has excellent film-forming properties and printability.

SOLUTION: A polylactic acid is mixed with a biodegradable aliphatic- aromatic copolyester having  $\leq 0^{\circ}$  C glass transition temperature in the range of (polylactic acid)/(biodegradable aliphatic-aromatic-copolyester) of 95/5-30/70 (mass %). The polylactic acid and the biodegradable aliphatic-aromatic copolyester in an amount of the total of 100 mass parts are mixed with 5-30 mass % of a plasticizer and 5-40 mass % of an inorganic filler to give a resin composition. The resin composition is heated and melted and made into a film by an inflation method.

(19) 日本国特許庁 (J'P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-327107

(P2002-327107A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002. 11. 15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ド* (参考)
C 0 8 L 67/04	Z B P	C 0 8 L 67/04	Z B P 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
5/10		5/10	
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-134764(P2001-134764)

(22) 出願日 平成13年5月2日 (2001. 5. 2)

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 西村 弘

京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ  
株式会社宇治プラスチック工場内

(72) 発明者 三宅 宗博

京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ  
株式会社宇治プラスチック工場内

(74) 代理人 100068087

弁理士 森本 義弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸系フィルムおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 生分解性を有し、柔軟性や耐衝撃性に優れ、可塑剤のブリードアウトを抑制して製膜性や印刷性に優れたポリ乳酸系フィルムを提供する。

【解決手段】 ポリ乳酸とガラス転移温度が0℃以下の生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルとを、(ポリ乳酸) / (生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステル) = 95 / 5 ~ 30 / 70 (質量%) の範囲で配合する。このポリ乳酸と生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルとの合わせて100質量部に対し、可塑剤を5 ~ 30質量%、無機質充填材を5 ~ 40質量%の範囲で配合して樹脂組成物を作成する。この樹脂組成物を加熱溶解して、インフレーション法によりフィルム化する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリ乳酸とガラス転移温度が 0℃以下の生分解性脂肪酸-芳香族共重合ポリエステルと可塑剤と無機質充填材とを構成成分とする樹脂組成物からなることを特徴とするポリ乳酸系フィルム。

【請求項 2】 ポリ乳酸とガラス転移温度が 0℃以下の生分解性脂肪酸-芳香族共重合ポリエステルとの配合割合が、(ポリ乳酸) / (生分解性脂肪酸-芳香族共重合ポリエステル) = 95 / 5 ~ 30 / 70 (質量%) の範囲であり、前記ポリ乳酸と前記生分解性脂肪酸-芳香族共重合ポリエステルとの合わせて 100 質量部に対し、可塑剤が 1 ~ 30 質量%、無機質充填材が 0.5 ~ 40 質量% の範囲で配合されていることを特徴とする請求項 1 記載のポリ乳酸系フィルム。

【請求項 3】 生分解性脂肪酸-芳香族共重合ポリエステルの結晶融解熱量が 25 J / g 以下である請求項 1 または 2 記載のポリ乳酸系フィルム。

【請求項 4】 可塑剤が、エーテルエステル系可塑剤、オキシ酸エステル系可塑剤から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポリ乳酸系フィルム。

【請求項 5】 可塑剤が、ビスメチルジエチレングリコールアジペート、ビスブチルジエチレングリコールアジペート、アセチルクエン酸トリブチルから選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 4 記載のポリ乳酸系フィルム。

【請求項 6】 ポリ乳酸とガラス転移温度が 0℃以下の生分解性脂肪酸-芳香族共重合ポリエステルとが (ポリ乳酸) / (生分解性脂肪酸-芳香族共重合ポリエステル) = 95 / 5 ~ 30 / 70 (質量%) の範囲で配合され、前記ポリ乳酸と前記生分解性脂肪酸-芳香族共重合ポリエステルとの合わせて 100 質量部に対し、可塑剤が 1 ~ 30 質量%、無機質充填材が 0.5 ~ 40 質量% の範囲で配合された樹脂組成物を加熱溶解して、インフレーション法によりフィルム化するポリ乳酸系フィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、可塑剤の耐ブリードアウト性や印刷性に優れたポリ乳酸系フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ゴミ袋、レジ袋、コンポストバッグなどの袋類や、新聞・雑誌・食品などの包装材料として使用されるフィルムは、近年の環境保全に関する社会的要求の高まりに伴い、生分解性ポリマーにて形成されることが望まれている。中でも自然界に広く存在し、動植物や人畜に対して無害なポリ乳酸は、融点が 140 ~ 175℃であり十分な耐熱性を有するとともに、比較的安価な熱可塑性樹脂であるため、実用性に優れた生分解性ポリ

マーとして期待されている。

【0003】 しかし、ポリ乳酸からなるフィルムは、柔軟性や耐衝撃性に劣るため、いまだ実用に適したフィルムが得られておらず、このような物性の改善が求められている。

【0004】 そこで、特許第 3105020 号には、ポリ乳酸系フィルムの柔軟性や耐衝撃性を改善するために、ポリ乳酸あるいは乳酸と他のヒドロキシカルボン酸に可塑剤を配合して樹脂組成物の可塑化を促してフィルムを作成する方法が提案されている。しかし、樹脂組成物に実用に即した柔軟性を付与するには、ポリ乳酸に対し相当量の可塑剤を配合しなければならず、さらに、元来、ポリ乳酸との相溶性が良好な可塑剤は非常に少ないため、前記のように相当量の可塑剤を配合してフィルム化するとほとんどの可塑剤はブリードアウトしてしまい、フィルムの製膜時にブロッキングが発生したり、フィルムの印刷時にインクがのらず印刷できなかつたり、あるいは印刷できたとしてもインクが流出するという問題がある。

【0005】 一方、特開平 9-111107 号公報には、ポリ乳酸系重合体とガラス転移温度が 0℃以下である生分解性脂肪酸ポリエステルからなるシートを用いて真空成形したカップが開示されている。このカップは耐衝撃性に優れていると記載されているが、例えばゴミ袋、コンポストバッグなどの袋類のようにシートの厚みが薄い場合には、その衝撃強度は不十分である。

【0006】 また、特開平 10-17756 号には、ポリ乳酸系フィルムに延伸処理を施すことなく柔軟性を向上させる方法として、ポリ乳酸と脂肪酸ポリエステルからなる組成物に多官能イソシアネート化合物を反応させた樹脂組成物が提案されている。しかし、ポリ乳酸は剛性の高いポリマーであるため、ポリ乳酸成分の比率が高い場合にはその柔軟化には限界がある。

【0007】 さらに、特開平 11-116788 号公報には、ポリ乳酸と融点が 80 ~ 250℃の生分解性を有する脂肪酸ポリエステルと可塑剤とからなる樹脂組成物にて形成されたフィルムやシートが開示されており、特開 2000-273207 号公報には、ポリ乳酸とガラス転移温度が 0℃以下の生分解性脂肪酸ポリエステルと可塑剤とからインフレーションフィルムを製膜する方法が開示されている。これらの方法では、ポリ乳酸にポリ乳酸よりも柔軟な脂肪酸ポリエステルを配合し、さらに可塑材を配合することでポリ乳酸系フィルムに柔軟性や耐衝撃性を付与しているが、ポリ乳酸の可塑化を目的として配合された可塑剤は、結晶性の高い脂肪酸ポリエステルにも分配されるため、フィルムの形成過程において脂肪酸ポリエステルに分配された可塑剤がブリードアウトして、フィルムへの印刷時にインクがのらず印刷できなかつたり、インクが流出あるいは剥がれ落ちてしまうという問題が発生する。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記問題点を解決し、生分解性を有し、柔軟性や耐衝撃性に優れ、可塑剤のブリードアウトを抑制して製膜性や印刷性に優れたポリ乳酸系フィルムを提供するものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。すなわち本発明は、ポリ乳酸と、ガラス転移温度が0℃以下の生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルと、可塑剤と、無機質充填材とを構成成分とする樹脂組成物からなることを特徴とするポリ乳酸系フィルムを要旨とするものである。また、ポリ乳酸とガラス転移温度が0℃以下の生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルとが(ポリ乳酸)/(生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステル)=95/5~30/70(質量%)の範囲で配合され、前記ポリ乳酸と前記生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルとの合わせて100質量部に対し、可塑剤が1~30質量%、無機質充填材が0.5~40質量%の範囲で配合された樹脂組成物を加熱溶解して、インフレーション法によりフィルム化するポリ乳酸系フィルムの製造方法を要旨とするものである。

## 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明のポリ乳酸系フィルムは、ポリ乳酸とガラス転移温度が0℃以下の生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルと可塑剤と無機質充填材とを構成成分とする樹脂組成物にて形成される必要がある。ポリ乳酸を使用することでフィルムに生分解性を付与できる。また、ポリ乳酸に、ガラス転移温度が0℃以下の生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルと可塑剤とを配合することで、室温で硬くて脆いという性質を有するポリ乳酸に柔軟性と耐衝撃性とを付与できる。また、ポリ乳酸に可塑剤を配合するだけでは、可塑剤がブリードアウトしやすくなるが、結晶性の低い生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルの配合することで可塑剤のブリードアウトが抑制されるため、良好な製膜性が得られ、フィルムに印刷を施してもインクが流出したり剥がれたりすることなく良好な印刷性が得られる。また、可塑剤と生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルにより樹脂組成物の結晶性が低下し軟化するが、本発明では無機質充填材が配合されているため、この無機質充填材が結晶核剤となり良好な製膜性が得られ、また、製膜時のフィルムブロッキングの抑制と滑り性の付与が実現できる。

【0011】本発明におけるポリ乳酸としては、乳酸の構造単位がL-乳酸であるポリL-乳酸、構造単位がD-乳酸であるポリD-乳酸、L-乳酸とD-乳酸との共重合体であるポリDL-乳酸、またはこれらの混合体が挙げられ、数平均分子量が8万~15万であるものが好

ましい。

【0012】また、可塑剤のブリードアウトの抑制と、ポリ乳酸の結晶化による製膜安定性の確保を考慮すると、ポリ乳酸として結晶性ポリ乳酸と非晶性ポリ乳酸とを併用することが好ましい。ここでいう結晶性ポリ乳酸とは、140~175℃の範囲の融点を有するポリ乳酸樹脂を指し、非晶性ポリ乳酸とは実質的に融点を有しないポリ乳酸樹脂を指す。結晶性ポリ乳酸と非晶性ポリ乳酸との配合割合は、質量比で(結晶性ポリ乳酸)/(非晶性ポリ乳酸)=40/60~90/10(質量%)の範囲にあることが好ましい。結晶性ポリ乳酸の配合割合が40質量%未満であると、ポリ乳酸の結晶化に劣るため安定した製膜が行えない。一方、結晶性ポリ乳酸の割合が90質量%を超えると、可塑剤を保持できなくなり、製膜時あるいは製膜後に可塑剤のブリードアウトが生じてしまう。

【0013】本発明における生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルは、ポリエステルの構成成分に芳香族ジカルボン酸を使用したものであり、そのガラス転移温度は、柔軟性を考慮すると0℃以下である必要がある。ガラス転移温度が0℃よりも高いと、フィルムに十分な柔軟性を付与できなくなる。

【0014】従来の生分解性脂肪族ポリエステルでは、ポリエステルの構成成分は脂肪族のジカルボン酸であったため、得られる樹脂の融点は一般的な加工方法における臨界加工温度と考えられる100℃程度まで下降した。また、柔軟性の付与を目的として例えばアジピン酸などの成分を多量に共重合すると、さらに融点降下が生じて樹脂の加工性が悪化したため、柔軟性の付与を目的とした成分をあまり共重合できなかった。そのため、得られる脂肪族ポリエステル樹脂の融点は降下するが結晶性はさほど低下せずに結晶性の高い樹脂となり、可塑剤を添加した場合に、可塑剤を十分保持できずにブリードアウトが生じていた。しかし、本発明において使用される生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルは、上述のようにポリエステルの構成成分に芳香族ジカルボン酸も使用しているため、融点降下を誘発する脂肪族ジカルボン酸を脂肪族ポリエステルの場合よりも多量に共重合しても樹脂の融点は100℃程度を保ち、樹脂の加工性に悪影響を及ぼすことがなく、しかも、結晶性を著しく低下させ、かつ非常に柔軟性に優れた樹脂設計が可能となる。このように、本発明における生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルは、従来より使用されている脂肪族ポリエステルよりも柔軟性に優れ、可塑剤の保持も格段に向上し、耐ブリードアウト性を改善できるものである。

【0015】本発明における生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルとしては、脂肪族ジオールと芳香族ジカルボン酸および脂肪族ジカルボン酸を縮合して得られるものが使用でき、なかでも結晶融解熱量が25 J/g

以下であるものが好ましい。生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルは結晶融解熱量が $25\text{ J/g}$ を超えると、樹脂の結晶性向上による非晶領域の低下にともない可塑剤を保持できなくなり、可塑剤のブリードアウトが著しくなる。

【0016】このような生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルを構成する脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノールなどがあり、芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などがあり、脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン酸などが挙げられる。そして、これらからそれぞれ1種類以上選んで重縮合することにより目的とする生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルが得られ、必要に応じて多官能のイソシアネート化合物により架橋することもできる。

【0017】本発明における可塑剤は、上記のポリ乳酸と生分解性脂肪族-芳香族ポリエステルとにて分配され働くものである。生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルの結晶性が高い、すなわち結晶融解熱量が多い場合には、この結晶化にともなう排除体積効果と非晶領域の絶対的な不足によって可塑剤のブリードアウトが生じ、樹脂中に可塑剤を保持することが困難となる。そこで、芳香族ジカルボン酸成分と脂肪族ジカルボン酸成分の共重合組成比によって得られる樹脂の結晶融解熱量は異なるが、本発明においては、上述のようにガラス転移温度が $0^\circ\text{C}$ 以下の生分解性脂肪族-芳香族ポリエステル共重合体の結晶融解熱量を $25\text{ J/g}$ 以下とすることで、可塑剤のブリードアウトを抑制できる。

【0018】本発明における可塑剤としては、ポリ乳酸と、生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルに対して相溶し、かつ、不揮発性であり、環境問題などの観点から無毒性で、さらにFDA (Food and Drug Administration) に合格しているものが好ましい。具体的には、エーテルエステル系可塑剤、オキシ酸エステル系可塑剤である。エーテルエステル系可塑剤の具体例としては、ビスメチルジエチレングリコールアジペート、ビスブチルジエチレングリコールアジペートなどである。また、オキシ酸エステル系可塑剤の具体例としては、アセチルクエン酸トリブチルなどが挙げられ、これら可塑剤は2種類以上を混合して使用することもできる。

【0019】本発明における無機質充填材は、結晶核剤および滑剤として作用するものである。すなわち、ポリ乳酸と生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルとからなる樹脂成分に可塑剤を配合するだけでは樹脂の可塑化に伴いフィルムの溶融張力が低下して製膜性が低下し、フィルムブロッキングなどが発生するが、さらに加えて無機質充填材を配合することで製膜時のブロッキングの抑制と滑り性の付与が行える。

【0020】本発明における無機質充填材としては、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、マイカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、ゼオライト、クレー、ガラスビーズなど一般的な無機質充填材が挙げられるが、特にタルクはポリ乳酸の結晶核剤として最も効果を発揮するため好ましい。この無機質充填材には有機滑剤を併用してもよく、有機滑剤の具体例としては、例えば、流動パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、天然パラフィン、合成パラフィンなどの脂肪族炭化水素系滑剤、ステアリン酸、ラウリル酸、ヒドロキシステアリン酸、硬化ひまし油などの脂肪酸系滑剤、エルカ酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスラウリル酸アミドなどの脂肪酸アミド系滑剤、ステアリン酸アルミ、ステアリン酸鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウムなどの炭素数12~30の脂肪酸金属塩である金属石鹸系滑剤、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルなどの多価アルコールの脂肪酸(部分)エステル系滑剤、ステアリン酸ブチルエステル、モンタンワックスなどの長鎖エステルワックスである脂肪酸エステル系滑剤、またはこれらを複合した複合滑剤などが挙げられる。

【0021】本発明のフィルムを構成するポリ乳酸とガラス転移温度 $0^\circ\text{C}$ 以下の生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルとの配合割合は、質量比で、(ポリ乳酸)/(生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステル) =  $95/5 \sim 30/70$  (質量%) の範囲であることが好ましい。ポリ乳酸含有成分が95質量%を超えると、得られるフィルムは柔軟性に劣るとともに、加水分解による分子量低下が生じて、フィルム物性の著しい低下が急速に促進される。ポリ乳酸含有成分が30質量%未満であると、生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステル成分が主体となり、分解が遅くなる。このため、コンポスト装置などによる分解処理では、攪拌翼にフィルムが絡みついてコンポスト装置を破損する恐れがあるため好ましくない。従って、ポリ乳酸とガラス転移温度 $0^\circ\text{C}$ 以下の生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルとの配合割合は、質量比で(ポリ乳酸)/(生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステル) =  $80/20 \sim 50/50$  (質量%) であることがより好ましく、 $80/20 \sim 60/40$  (質量%) であることがさらに好ましい。

【0022】可塑剤の配合割合は、ポリ乳酸と生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルとの合わせて100質量部に対し、1~30質量%であることが好ましい。可塑剤の含有比率が1質量%未満であると、ポリ乳酸のガラス転移温度の低下がほとんど見られないため、得られたフィルムはセロファン様となって柔軟性に劣り、袋やマルチフィルムなど柔軟性を必要とする分野には適さなくなる。また、可塑剤の含有比率が30質量%を超え

るとポリ乳酸のガラス転移温度が低下しすぎて得られるフィルムの加水分解速度を急速に促進させるため製品寿命が短くなりすぎてしまう。さらに、可塑剤のブリードアウトが発現して製膜時のフィルムブロッキングや印刷不良が発生するといった問題が生じる。従って、可塑剤の配合割合は7~20質量%であることがより好ましい。

【0023】無機質充填材の配合割合は、ポリ乳酸と生分解性脂肪酸-芳香族共重合ポリエステルとの合計100質量部に対し、0.5~40質量%の範囲にあることが好ましい。無機質充填材の含有比率が0.5質量%未満であると、無機質充填材が有す結晶核剤の効果が現れないため、製膜時におけるフィルムの熔融張力の不足により製膜が困難となるだけでなく、フィルム自体の滑り性や耐ブロッキング性に劣り、後加工などの加工上の問題が生じる可能性がある。一方、無機質充填材の含有比率が40質量%を超えると、得られるフィルムの物性、特に引き裂き強度、ヒートシール強度などが著しく低下し実用上問題となる。従って、無機質充填材の配合割合は10~30質量%であることが好ましく、10~20質量%であるとさらに好ましい。

【0024】なお、本発明のポリ乳酸系フィルムを構成する樹脂組成物には、製膜時の熔融張力の低下を抑制する目的で、必要に応じて有機過酸化物などの架橋剤および架橋助剤を併用して樹脂組成物に軽度の架橋を施してもよい。

【0025】架橋剤の具体例としては、n-ブチル-4,4-ビス- $\alpha$ -ブチルパーオキシバレート、ジクミルパーオキサイド、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキサイド、ジ- $\alpha$ -ヘキシルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5- $\alpha$ -ブチルパーオキシヘキシン-3などの有機過酸化物、無水フタル酸、無水マレイン酸、トリメチルアジピン酸、無水トリメリット酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸などの多価カルボン酸、蟻酸リチウム、ナトリウムメトキシド、プロピオン酸カリウム、マグネシウムエトキシドなどの金属錯体、ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエステルなどのエポキシ化合物、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどのイソシアネート化合物などが挙げられる。

【0026】架橋助剤の具体例としては、グリシジメタクリレート、ノルマル- $\alpha$ -ブチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレートなどが挙げられる。

【0027】また、本発明のポリ乳酸系フィルムを構成

する樹脂組成物には、用途に応じて紫外線防止剤、光安定剤、防曇剤、防霧剤、帯電防止剤、難燃剤、着色防止剤、酸化防止剤、充填材、顔料など上記以外の添加剤も添加できる。

【0028】以下に本発明のフィルムの製造方法について、一例を挙げて説明する。まず、ポリ乳酸とガラス転移温度が0℃以下の生分解性脂肪酸-芳香族共重合ポリエステルと可塑剤と無機質充填材とを所定量だけ配合して、2軸混練押し出し機にて熔融混練し、コンパウンドペレットを作製する。コンパウンドペレットを乾燥した後、インフレーション製膜法によりフィルム化する。すなわち、乾燥後のコンパウンドペレットを1軸混練押し出し機に投入し、熔融したポリマーを丸ダイからチューブ状に引き上げ、空冷しながら同時に風船状に膨らまして製膜する方法、あるいは、丸ダイより熔融ポリマーを円筒状に冷却水とともに下方へ押し出した後、一旦折り畳み、それを上方へ引き上げ、次いで加熱しながら風船状に膨らまして製膜・フィルム化する方法を採用することができる。2軸混練押し出し機のポリマー熔融温度は、ポリ乳酸の熔融温度210~240℃の温度範囲で適時選択され、1軸混練押し出し機におけるコンパウンドペレットのポリマーの熔融温度は、ポリ乳酸のL-乳酸とD-乳酸の組成比、ガラス転移温度が0℃以下の生分解性脂肪酸-芳香族共重合ポリエステルの融点や配合量、および可塑剤の配合量を考慮して適時選択されるが、通常は、160℃~200℃の温度範囲である。

【0029】なお、本発明のポリ乳酸系フィルムを製造する前段階でのコンパウンドペレットの製造時に、必要に応じて架橋剤、架橋助剤、有機滑剤などを添加することもできる。加えて、フィルムの製造時にも、必要に応じて添加剤をフィルム物性に影響を与えない程度に加えてもよい。

【0030】

【実施例】次に、実施例に基づき本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の実施例、比較例における各種物性値の測定は以下の方法により実施した。

(1) 結晶融解熱量(J/g)：パーキンエルマー社製の示差走査熱量計DSC-7型を用いて、昇温速度を20℃/分で測定し、得られた融解吸熱曲線のピークより求めた。

(2) 引張強度(MPa)および引張伸度(%)：フィルムの耐衝撃性の指標となるものであり、JIS K-7127に記載の方法に準じて測定した。

(3) 引張弾性率(GPa)：フィルムの柔軟性の指標となるものであり、JIS K-7127に記載の方法に準じて測定した。

(4) 衝撃強度(J/0.03mm)：フィルム衝撃試験機(東洋精機製作所社製)を用い、測定温度23℃、50%RHの雰囲気中で振子容量30kg・cm、1

2. 7mmφの衝撃頭を用いて測定した。

(5) 可塑剤のブリード性およびフィルムのブロッキング性：インフレーション法により作製されたフィルムについて、JIS Z0219に記載の方法に準じて80℃、荷重500gの条件下に保持したときの可塑剤のブリード性を以下のように評価した。

#### 【0031】

○：ブリードアウトは見られなかった

△：ややブリードアウトが見られた

×：ブリードアウトが顕著に見られた

また、フィルムのブロッキング性を以下のように評価した。

#### 【0032】

○：ブロッキングは見られなかった

△：ややブロッキングが見られた

×：完全にブロッキングした

(6) 印刷性：フィルムにフレクソ印刷機にて印刷をした後、40℃の熱風で乾燥した。その後、長さ50mm、幅15mmのセロハンテープを印刷面に貼り、続いてそのセロハンテープを剥がし、以下のように印刷性を

#### 【0033】

○：セロハンテープにインキが全く剥離していなかった

×：セロハンテープに少しでもインキが剥離した

#### 実施例1

ポリ乳酸として、D-乳酸の含有量が1.2モル%で質量平均分子量が20万の結晶性ポリ乳酸（カーギル・ダウ社製：ネイチャーワークス）70質量%と、D-乳酸の含有量が10モル%で質量平均分子量が20万の非晶性ポリ乳酸（カーギル・ダウ社製：ネイチャーワークス）30質量%とを配合したものを用いた。

\*

\*【0034】このポリ乳酸60質量%とガラス転移温度が-30℃の生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルとして結晶融解熱量が15J/gのポリブチレンアジペートテレフタレート（BASF社製：エコフレックスF）40質量%との合わせて100質量部に対し、可塑剤としてビスメチルジエチレングリコールアジペート

（大八化学社製：MXA）8質量%と、無機質充填材として平均粒子径が2.75μmのタルク（林化成社製Upu HST-0.5）15質量%とが配合されるよう計量し、2軸押出混練機（日本製鋼所社製、型番TEX44α）を用いて熔融混練し、押出温度230℃にてポリ乳酸系コンパウンド原料を作製した。

【0035】次いでこのポリ乳酸系コンパウンド原料を直径100mmの口径を有するサーキュラーダイを装着したスクリー径50mmの一軸押出機（トミー機械工業社製）を用いて、設定温度190℃にて熔融押出を行い、ダイより吐出された熔融樹脂組成物を空気圧によって膨張させると同時にエアリングによる空冷をしながらチューブ状のフィルムに成形した。組成物のフィルム化は、25～30℃に温調された環境下で実施した。

【0036】このチューブ状のフィルムをダイ上部に設置された一組のピンチロールによって20m/minの速度で引き取りを行い、約7秒の冷却時間を経た後、チューブ状のフィルムをピンチロールによってニップし、巻き取り機によって100m巻き取り、厚みが30μm、フィルム折り幅が250mmであるフィルムを作成した。

【0037】得られたフィルムの物性等を表1に示す。

#### 【0038】

#### 【表1】

組成・質量%		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
		60 (70/30)	60 (70/30)	60 (70/30)	60 (70/30)	100 (70/30)	60 (70/30)	60 (70/30)
	ポリ乳酸 (結晶性ポリ乳酸/非晶性ポリ乳酸)							
	脂肪族- 芳香族共重合ポリエステル	10フレックス 40	10フレックス 40	10フレックス 40	(PBSA) (40)	—	10フレックス 40	10フレックス 40
	結晶融解熱量(J/g)	15	15	15	45	—	15	15
	可塑剤 (対樹脂)	MXA 8	BXA 8	ATBC 10	MXA 8	MXA 20	—	MXA 8
	無機質充填材 (対樹脂)	タルク 15	タルク 15	タルク 15	タルク 15	タルク 25	タルク 15	—
厚み(μm)		30	30	30	30	30	30	—
引張強度 (MPa)	MD	40	39	36	42	39	45	—
	TD	25	25	26	28	37	30	—
伸度 (%)	MD	320	315	320	300	170	60	—
	TD	310	310	280	260	175	95	—
引張弾性率(GPa)	MD	1.3	1.3	1.4	1.6	1.0	2.0	—
	TD	1.0	1.1	1.1	1.3	0.8	1.8	—
衝撃強度(J/0.03mm)		0.30	0.29	0.28	0.18	0.15	0.11	—
可塑剤のブリード性		○	○	○	×	○	○	—
フィルムのブロッキング性		○	○	○	△	○	○	—
印刷性		○	○	○	×	△	—	—

MXA：ビスメチルジエチレングリコールアジペート、BXA：ビスブチルジエチレングリコールアジペート、ATBC：アセチルアセート

PBSA：ポリブチレンサリシネートアジペート（ビオール）

(大八化学社製：BXA)に変更した。そしてそれ以外は実施例1と同様にしてフィルムを作製した。

【0039】得られたフィルムの物性などを表1に示す。

#### 実施例3

可塑剤をアセチルクエン酸トリブチル（田岡化学社製：ATBC）とし、その配合割合を10質量%とした。そしてそれ以外は実施例1と同様にしてフィルムを作製した。

【0040】得られたフィルムの物性などを表1に示す。実施例1～3で得られたフィルムは、ポリ乳酸と、ガラス転移温度が0℃以下の生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルと、可塑剤と、無機質充填材とを構成成分とする樹脂組成物にて形成されていたため、前記の生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルと可塑剤とにより機械的特性に優れ、しかも柔軟性と耐衝撃性とを有するフィルムが得られた。また、樹脂の可塑化に伴う製膜性の低下は、結晶核剤として配合された無機質充填材により抑制され、良好な製膜性が得られた。さらに、生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルにより可塑剤のブリードアウトを抑制でき、印刷性にも優れたフィルムが得られた。

#### 比較例1

生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルの代わりに、結晶融解熱量が45 J/gの脂肪族ポリエステルであるポリブチレンサクシネートアジペート（昭和高分子社製ビオノーレ#3001）を用いた。そしてそれ以外は実施例1と同様にしてフィルムを作成した。

【0041】得られたフィルムの物性などを表1に示す。

#### 比較例2

生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルを使用せずに、ポリ乳酸100質量部に対し、可塑剤を20質量%、無機質充填材を25質量%配合してコンパウンド原料を作製した。また、コンパウンド原料の溶融押出を行う設定温度を175℃とした。そしてそれ以外は実施例1と同様にしてフィルムを作成した。

【0042】得られたフィルムの物性などを表1に示す。

#### 比較例3

可塑剤を配合せずにコンパウンド原料を作成した。そしてそれ以外は実施例1と同様にしてフィルムを作成した。

【0043】得られたフィルムの物性値などを表1に示す。

#### 比較例4

無機質充填材を配合せずにコンパウンド原料を作成した。そしてそれ以外は実施例1と同様にしてフィルムを作成しようとしたが、チューブの溶融張力が不足しているためチューブが安定せず幅斑を生じ、しかもチューブ

状のフィルムをピンチロールによってニップした後のフィルムはブロッキングして全く口開きできなかった。

【0044】比較例1は、生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルの代わりに脂肪族ポリエステルを用いたため、樹脂の結晶性が高くなり、可塑剤を十分保持できずブリードアウトが発現し、得られたフィルムは耐衝撃性や印刷性に劣るものとなった。

【0045】比較例2は、生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルが配合されていなかったため、フィルムに柔軟性を付与するには可塑剤の配合量を増加させる必要があり、可塑剤の配合量の増加に伴ってフィルムのガラス転移温度が低下した。その結果、室温以下ではポリ乳酸の加水分解が促進してフィルムの機械物性が経時で著しく低下するものとなった。また、柔軟性や耐衝撃性や印刷性にも劣るものとなった。

【0046】比較例3は、可塑剤が配合されていなかったため、得られたフィルムは柔軟性や耐衝撃性に劣るとともに、チューブニップ時に発現するシワがフィルムが硬いために回復せず、得られたフィルムにはシワが多発していた。また、フィルム表面のシワにより印刷抜けが多発した。

【0047】比較例4は、無機質充填材が配合されていなかったため、コンパウンド原料をペレット化する際にブロッキングが激しくなり、このペレットを用いて製膜しようとしたが、上述のように、チューブの溶融張力が不足しているためチューブが安定せず幅斑が発生し、しかもチューブ状のフィルムをピンチロールによってニップした後のフィルムはブロッキングして全く口開きできなかった。

#### 【0048】

【発明の効果】本発明によれば、ポリ乳酸を使用することでフィルムに生分解性を付与できる。また、ポリ乳酸に、ガラス転移温度が0℃以下の生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルと可塑剤とを配合することで、室温で硬くて脆いという性質を有するポリ乳酸に柔軟性と耐衝撃性とを付与できる。また、ポリ乳酸に結晶性の低い生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルの配合することで可塑剤のブリードアウトが抑制され、製膜時のブロッキングを抑えて良好な製膜性が得られ、フィルムに印刷を施してもインクが流出したり剥がれたりすることなく良好な印刷性が得られる。また、可塑剤と生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルとにより樹脂組成物の結晶性が低下し軟化するが、本発明では無機質充填材が配合されているため、この無機質充填材が結晶核剤となり良好な製膜性が得られ、また、製膜時のフィルムのブロッキングの抑制と滑り性の付与が実現できる。

【0049】このようなポリ乳酸系フィルムは、ポリ乳酸とガラス転移温度が0℃以下の生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステルとを質量比で（ポリ乳酸）／（生分解性脂肪族-芳香族共重合ポリエステル）＝95／5



～30/70質量%の範囲で配合し、前記ポリ乳酸と前記生分解性脂肪族－芳香族共重合ポリエステルとの合わせて100質量部に対し、可塑剤を1～30質量%、無機質充填材を0.5～40質量%の範囲で配合したポリマーを加熱溶融して、インフレーション法によりフィルム化することで、容易に得られる。

【0050】従って、本発明のポリ乳酸系フィルムは、ゴミ袋、レジ袋、コンポストバッグ、肥料袋、米袋などの比較的厚みの薄い袋から重袋にいたるまでの袋類、新\*

\* 聞・雑誌包装、野菜包装、食品包装、使い捨ておむつや衛生材料などの商品の包装、ポケットティッシュに用いられる包装フィルム、ラップフィルムなどの包装材料、紙とのラミネート材料、シーラント材料、使い捨ておむつや衛生材料のバックシート、使い捨て手袋、施設園芸ハウスの外張り用・内張り用、トンネルハウス用、マルチフィルムといった農業用フィルムなどの幅広い用途に利用することが可能となる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA43 AA44 AA86 AB01 AC10  
AE04 AH04 BB09 BC01  
4J002 CF05X CF08X CF19W DE136  
DE146 DE236 DJ016 DJ036  
DJ046 DJ056 EH047 EH097  
EH157 FD016 FD027 FD149  
FD179 GG02